

PCT/PTO 03 SEP 2003

PCT/JP 03/02604

05.03.03

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-059547

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-059547 ]

出 願 人

Applicant(s):

科学技術振興事業団

REC'D 05 MAY 2003

WIPO

PCT

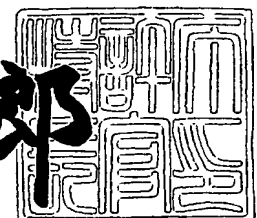
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17 (a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY 出証番号 出証特2003-3026427

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y13-P446

【提出日】 平成14年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/08

【発明者】

    【住所又は居所】 北海道札幌市北区新琴似1条9-7-8

    【氏名】 成田 敏夫

【発明者】

    【住所又は居所】 北海道札幌市北区37条西8-2-27

    【氏名】 吉田 大助

【特許出願人】

    【識別番号】 396020800

    【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

    【識別番号】 100108671

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 048541

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐高温酸化性に優れたNi合金耐熱材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al拡散処理したNi合金基材であって、 $\alpha$ Cr相からなる内層並びに $\beta$ 相(Ni-Al-Cr)および $\gamma'$ 相(Ni<sub>3</sub>Al(Cr))からなる外層の複層構造をもつ表面層が基材表面に形成されており、外層のAl濃度が20原子%以上であることを特徴とする耐高温酸化性に優れたNi合金耐熱材料。

【請求項2】 Ni合金基材はCr含有層を形成したものからなることを特徴とする請求項1記載のNi合金耐熱材料。

【請求項3】 Cr含有層はCr含有量20原子%以上のNi-Cr基合金からなることを特徴とする請求項2記載のNi合金耐熱材料。

【請求項4】 Cr含有層上にNi層またはNi-Al層が形成されていることを特徴とする請求項2または3記載のNi合金耐熱材料。

【請求項5】 Ni合金基材は、Ni基耐熱合金、Ni基超合金からなることを特徴とする請求項1記載のNi合金耐熱材料。

【請求項6】 Ni合金基材は、Cr含有量20原子%以上のNi-Cr基合金からなることを特徴とする請求項1記載のNi合金耐熱材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、過酷な高温雰囲気においても優れた耐酸化性を奏し、ガスタービン、ターボチャージャー、ジェットエンジン、排ガス系部材等として好適なNi合金耐熱材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ターボチャージャー、ジェットエンジン、ガスタービン等の高温雰囲気に曝される構造材料には、TiAl金属間化合物、チタン合金などの耐熱性Ti合金、Ni基、Nb基、Ir基、Re基などの超合金、炭素材料、各種金属間化合物が

使用されている。なかでも、Ni基合金や、主としてCrを含むNi-Cr二元系合金やその他の元素を含むNi-Cr多元系合金のようなNi-Cr基合金は、高温における強度と耐クリープ性を活用し、ガスタービン、ジェットエンジン、化学プラント等に使用されている。

#### 【0003】

耐熱材料が曝される高温雰囲気は、酸素、水蒸気などの酸化性、腐食性成分を含むことがある。腐食性の高温雰囲気に耐熱材料が曝されると、雰囲気中の腐食性成分との反応によって酸化や高温腐食が進行しやすい。雰囲気中から耐熱材料に浸透したO, N, S, Cl, H, C等によって耐熱材料表面に内部腐食が発生し、材料強度が低下する場合もある。

#### 【0004】

高温酸化や高温腐食は、環境遮断能に優れた保護皮膜によって耐熱材料の表面を被覆することにより防止できる。代表的な保護皮膜に $Al_2O_3$ があり、酸化性雰囲気中で耐熱材料の母材から表層にAlを拡散する方法、CVD、溶射、反応性スパッタリング等によって $Al_2O_3$ 層を耐熱材料表面に形成する方法が採用されている。 $Al_2O_3$ 皮膜は、雰囲気中の酸化性成分と耐熱材料の金属成分との反応を抑制し、耐熱材料の有する本来の優れた高温特性を持続させる。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

耐熱材料の母材からAlを表層に拡散させて $Al_2O_3$ 皮膜を形成する場合、耐熱材料表面のAlが皮膜形成に消費されるため、 $Al_2O_3$ 皮膜の直下の耐熱材料表層にAl濃度が低下した層（Al欠乏層）が生成する。

#### 【0006】

Al欠乏層は、 $Al_2O_3$ 被覆の形成に必要なAlソースとして働かない。そのため、耐熱材料表面の $Al_2O_3$ 皮膜に亀裂、剥離等の欠陥が生じると、十分な量のAlが母材から供給されず、欠陥部を起点にする腐食、酸化が急速に進展して表面全体に広がる。

#### 【0007】

$Al_2O_3$ 皮膜の環境遮断能を長期に亘って維持するために、Al欠乏層の生

成に起因する耐熱材料の表層のAl濃度低下を考慮し、耐熱材料のAl含有量を予め高く設定することが考えられる。

#### 【0008】

しかし、Al含有量の増加に伴い耐熱材料が脆化し、鍛造、成形加工等が困難になる。耐熱材料の種類によっては、Al含有量を増加させると高温強度が低下するものもある。

#### 【0009】

Ni基合金では、 $ZrO_2$  トップコート、MCrAlYのアンダーコートからなる複層の遮熱性皮膜を設けることにより、耐熱材料を高温腐食から保護することも検討されている。しかし、 $ZrO_2$  皮膜は酸素を容易に透過させる性質を呈し、アンダーコートの表面が酸化されやすい。トップコート／アンダーコートの界面に生成する酸化物は $Al_2O_3$  を主成分にするが、界面酸化物が厚く成長すると $ZrO_2$  トップコートが剥離して遮熱性皮膜の機能が損なわれる。また、アンダーコートのAlが基材に拡散すると、遮熱性皮膜の環境遮断能が劣化する。

#### 【0010】

基材へのAl拡散は、高温強度に有効な $\gamma + \gamma'$ 相を破壊し、強度を著しく低下させるTCP相(topological closed packed phase) を生成させやすくする上でも有害である。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、拡散障壁層として $\alpha Cr$ 相の内層を介在させ、かつAl濃度の高い外層を形成することにより、使用条件下でダメージを受けた $Al_2O_3$ 皮膜の欠陥部を自己修復するのに必要な高Al濃度を外層で確保し、長期間に亘ってNi合金の有する本来の優れた高温特性を持続させることができることを見出した。

#### 【0012】

すなわち、本発明は、Al拡散処理したNi合金基材であって、 $\alpha Cr$ 相からなる内層及び $\beta$ 相(Ni-Al-Cr)および $\gamma'$ 相( $Ni_3Al(Cr)$ )からなる外層の複層構造をもつ表面層が基材表面に形成されており、外層のAl濃

度が20原子%以上であることを特徴とする耐高温酸化性に優れたNi合金耐熱材料である。

また、本発明は、Ni合金基材はCr含有層を形成したものからなることを特徴とする上記のNi合金耐熱材料である。

#### 【0013】

また、本発明は、Cr含有層はCr含有量20原子%以上のNi-Cr基合金からなることを特徴とする上記のNi合金耐熱材料である。

また、本発明は、Cr含有層上にNi層またはNi-Al層が形成されていることを特徴とする上記のNi合金耐熱材料である。

また、本発明は、Ni合金基材は、Ni基耐熱合金、Ni基超合金からなることを特徴とする上記のNi合金耐熱材料である。

また、本発明は、Ni合金基材は、Cr含有量20原子%以上のNi-Cr基合金からなることを特徴とする上記のNi合金耐熱材料である。

#### 【0014】

##### 【作用】

本発明のNi合金耐熱材料は、Ni合金からなる基材表面に複層構造の表面層が形成されている。表面層は、製膜時には外層が $\text{NiAl}_3$  ( $+\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ) で、内層はCr, Niと合金成分を含む高Al合金相から構造される(図3参照)。高温で加熱すると、外層は、 $\beta$ 相(Ni-Al-Cr)、さらに $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Cr})$ )に変化し、このとき、内層として $\alpha\text{Cr}$ 相が形成・維持されている。一方、外層が、さらに $\gamma$ 相( $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})$ )まで変化すると、 $\alpha\text{Cr}$ 相が消滅する。このことは、図1のNi-Cr-Al系の状態図とも一致する。

#### 【0015】

複層構造の表面層の内層は、拡散障壁層として機能する $\alpha\text{Cr}$ 相からなる。 $\alpha\text{Cr}$ 相は、主としてCrを含むNi-Cr2元系合金やその他の元素を含むNi-Cr多元系合金のようなCrを含有するNi-Cr基合金基材またはCr含有層を形成したNi合金基材、または、Cr含有層上にさらにNi層またはNi-Cr層を形成した基材をAl拡散処理することによってAl濃度の高い外層を形

成すると同時に形成される。

【0016】

Al 拡散処理は、次の二段階で行うことが望ましい。まず、高活量の Al 拡散処理を 750～800℃の比較的低温で行う。この処理で、外層に  $\text{NiAl}_3$  (+ $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ) が、外層と基材の間には、Cr, Ni, Al からなる中間層が形成している。なお、中間層には、基材に含まれている元素が含まれる場合もある。続いて、850℃以上の高温で熱処理を行うことが望ましい。この処理によって、内層に  $\alpha\text{Cr}$  相が、外層には、 $\beta$  相 ( $\text{Ni}-\text{Al}-\text{Cr}$ ) が形成する。なお、 $\alpha\text{Cr}$  相からなる内層と  $\beta$  相からなる外層の形成は、高温で自然に進行する過程であることから、高温で使用される場合には、加熱処理を省くこともできる。

【0017】

本発明の Ni 合金耐熱材料の複層構造では、その後の熱処理または高温で稼動中に、 $\text{NiAl}_3$  (+ $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ) が  $\beta$  相に変化し、中間層は不安定であることから  $\alpha\text{Cr}$  相からなる内層に変化する。この  $\alpha\text{Cr}$  相からなる層が拡散バリアーとして機能する。 $\alpha\text{Cr}$  相は低 Al 固溶度で拡散係数が小さい。

【0018】

高温で液相 Al と共存する化合物は、Ni-Al 系で  $\text{NiAl}_3$ 、Cr-Al 系では  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$  であることが Ni-Cr-Al 三元状態図 (図1) から理解できる。 $\text{NiAl}_3$  は、拡散の関係で  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  が主体となることもある。

したがって、Ni (めっき) 層に Al を拡散させると、Ni 層の表面から  $\gamma\text{Ni}(\text{Al}) \rightarrow \gamma'\text{Ni}_3\text{Al} \rightarrow \beta\text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}_3$  の順に変化する。

【0019】

Al 拡散処理された Ni 合金を 750℃以上の高温に加熱する。加熱雰囲気は、不活性ガス、大気中などいずれでも良い。750℃以上の温度に加熱すると、Al は基材側に拡散し、Ni は外層側に拡散する。Cr も外層側に一部、拡散する。一般に、Cr の拡散は Al と Ni の拡散に比較して遅いので、Ni の外層側への拡散と Al の内層側への拡散が生じる。すなわち、外層は、 $\text{NiAl}_3$  (+

$\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ) 相から  $\text{Cr}$  を固溶した  $\beta$  相 ( $\text{Ni}-\text{Al}-\text{Cr}$ ) へ変化する。一方、基材の表面から内部に  $\text{Al}$  は拡散浸透し、基材表面の  $\text{Al}$  濃度は、 $\gamma$ - $\text{Ni}(\text{Cr})$  相の  $\text{Al}$  の飽和濃度に達している。

#### 【0020】

$\beta$  相 ( $\text{Ni}-\text{Al}-\text{Cr}$ ) の  $\text{Cr}$  濃度が飽和濃度 (約 10 原子%) 以上になると、 $\text{Cr}$  は  $\alpha$ - $\text{Cr}$  相として析出することになる。すなわち、 $\text{Ni}-\text{Cr}-\text{Al}$  系の状態図で、 $\beta$  相 ( $\text{Ni}-\text{Al}-\text{Cr}$ ) は、 $\alpha$ - $\text{Cr}$  相とタイラインを結び、さらに、 $\alpha$ - $\text{Cr}$  は  $\gamma$  相 ( $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})$ ) とタイラインを結んでいる。すなわち、 $\beta$  相と  $\gamma$  相の間には、必然的に、 $\alpha$ - $\text{Cr}$  相が存在しなければならない。

#### 【0021】

内層、外層が形成された  $\text{Ni}$  合金耐熱材料では、各元素が表層部の厚み方向に沿って図 2 に示すような濃度分布をもつ。基材側には内層生成以前の  $\text{Al}$  拡散が検出されるが、内層の  $\text{Al}$  濃度は極めて低くなっている。高温の酸化性雰囲気にな  $\text{Ni}$  合金耐熱材料を長時間保持した場合、基材から外層へ  $\text{Ni}$  が拡散するので、基材表面に  $\text{Cr}$  が濃化し、 $\alpha$ - $\text{Cr}$  相からなる内層の厚さが増大する。

#### 【0022】

よって、内層が低  $\text{Al}$  濃度に、外層が 25 原子%以上の  $\text{Al}$  濃度に維持される。図 2 の濃度分布は、内層の  $\alpha$ - $\text{Cr}$  相が拡散障壁層となって外層への基材成分の拡散や外層から基材への  $\text{Al}$  拡散が抑制されている結果である。さらに、時間が経過すると、外層が  $\beta$  相から  $\gamma'$  相に変化し、さらには  $\gamma$  相へと変化する。この  $\gamma'$  相から  $\gamma$  相への変化の過程で、 $\alpha$ - $\text{Cr}$  相は消滅するものと推定される。

#### 【0023】

外層は、拡散障壁として働く内層により、基材成分で希釈されることなく高  $\text{Al}$  濃度に維持される。そのため、保護作用のある  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜に対する  $\text{Al}$  供給源として機能し、使用条件下で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜がダメージを受けた場合にあっては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成され、皮膜欠陥部が自己補修される。因みに、保護作用のある  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜を自己修復するために必要な基材表層の臨界  $\text{Al}$  濃度は、 $\text{Ni}-\text{Al}$  合金では約 20 原子%、 $\text{Ni}-\text{Cr}-\text{Al}$  合金では約 10 原子%となり、基材の合金の種類によって変わるが、拡散障壁層として機能する内層により外

層のAl濃度は十分に臨界Al濃度以上に維持される。

【0024】

このようにして、表面層が形成されたNi合金耐熱材料は、高温腐食や異常酸化が抑制され、Ni基耐熱合金、Ni基超合金の有する本来の優れた高温特性を持続する。また、高出力化を狙って動作温度が上昇する傾向にあるガスタービン、ジェットエンジン等の高温用部材としての要求特性が十分に満足される。

【0025】

【発明の実施の形態】

基材に使用されるNi合金耐熱材料としては、Ni基耐熱合金、Ni基超合金、電熱線素材等に用いられるNi-20原子%Cr合金、その他のNi-Cr基合金等がある。拡散障壁層として有効な内層を形成する上では、少なくとも基材表層部のCr含有量を20原子%以上に高めておくことが好ましい。ただし、 $\alpha$ Cr相の寿命は温度と時間に依存し、高Cr合金ほど高温、長時間に亘って、 $\alpha$ Cr相を形成・維持できるので、1000℃以上の高温の使用部材では、35原子%以上に高めることが好ましい。

【0026】

基材としては、Cr含有量20原子%以上のNi-Cr基合金を使用するか、または、予め、Cr含有層をNi合金の表面に形成することにより、基材表層部のCr濃度を20原子%以上、好ましくは35原子%以上に維持できる。Cr含有層の形成には、バックセメンテーション、電気めっき、溶射、PVD、CVD、スパッタリング等が採用される。

【0027】

なお、Cr以外の合金元素を含有する多元系Ni-Cr基合金、例えば、Ni-4Cr-1W合金の結果では、皮膜の構造はNi-40Cr合金と同じであるが、Wが $\alpha$ Cr相に固溶（1100℃の加熱では3原子%）する。その結果、 $\alpha$ Cr相に固溶するAl濃度はNi-40Crに対する0.3原子%AlからNi-4Cr-1W合金では0.1原子%Alに低下し、Alの拡散能をより低下させることになると推定される。

【0028】

パックスセメンテーションでは、基材にCrが浸透したCr含有層が形成される。電気めっき、溶射、PVD、CVD、スパッタリング等でCr含有層を形成する場合、引き続き熱処理でCr含有層から基材にCrを拡散させておくことが好ましい。

## 【0029】

表層部のCr濃度を高くした場合、電気めっき、溶射、PVD、CVD、スパッタリング等でその上にNi層を形成することが好ましい。Ni層に代えてNi-Cr層を形成すれば、基材表面にCr含有層を設ける工程を省略できる。また、Ni-Al層を形成すれば、後続するAl拡散処理におけるAl層の形成も省略可能である。Ni層、Ni-Cr層、Ni-Al層等は、必要とする厚みの外層を形成するためNi付着量 $100 \sim 200 \text{ g/m}^2$ の割合で設けることが好ましい。

## 【0030】

次いで、Al粉末、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を重量比で15:2:83の混合粉末に試料を埋没させる方法、あるいはAlまたはNi-Alめっき皮膜を形成して熱処理する方法により、Al活量が高い条件下でAl拡散処理する。Al拡散処理には、Alパックスセメンテーション、溶融塩浴又は非水めっき浴を用いた電気めっきや、PVD、CVD、スパッタリング等で形成したAl層を熱処理する方法等が採用される。

## 【0031】

Alパックスセメンテーションでは、Al、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の混合粉末にNi合金を埋没させ、真空、不活性ガス、水素等の非酸化性雰囲気中で $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ に1~10時間加熱すると、Ni層またはNi-Cr層にAlが浸透する。溶融塩浴や非水めっき浴を用いた電気めっきやPVD、CVD、スパッタリング等で形成したAl層を同様な条件下で熱処理すると、Al層からNi層またはNi-Cr層にAlが拡散する。

## 【0032】

Al拡散処理されたNi合金を $850^\circ\text{C}$ 以上の高温酸化性雰囲気に保持すると、Alが基材側へ拡散するとともに、基材からNiが外層に拡散して、外層のN

$\text{Al}_3$  (+ $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ) 相は $\beta$ 相 ( $\text{Ni}-\text{Al}-\text{Cr}$ ) に変化する。同時に、 $\alpha\text{Cr}$  相が内層として形成する。内層が形成した後では、外層から基材への  $\text{Al}$  の拡散が抑えられ、外層の  $\text{Al}$  濃度は 20 原子%以上に保たれる。 $\alpha\text{Cr}$  相の内層は外層との間で均質層を形成することなく拡散障壁としての機能を維持する。

### 【0033】

内層の厚さについては、特に制限はないが、拡散障壁の能力はその厚さの 2 乗に比例するので、厚いほど有利である。また、 $\alpha\text{Cr}$  相からなる内層を連続層とするには  $3\text{ }\mu\text{m}$  以上の厚みが必要である。外層は、保護作用のあるに  $\text{Al}$  濃度 25 原子%以上とし、厚みは、厚いほど良いが、 $20\text{ }\mu\text{m}$  以上にすることが好ましい。 $\text{Al}$  濃度及び厚みは、 $\text{Al}$  拡散処理によって調整される。

### 【0034】

#### 【実施例】

#### 実施例 1

40 原子%の  $\text{Cr}$  を含む  $\text{Ni}-\text{Cr}$  合金を基材に使用した。 $\text{NiSO}_4$  を  $1.25\text{ mol/l}$ 、 $\text{NiCl}_2$  を  $0.19\text{ mol/l}$ 、 $\text{HBO}_3$  を  $0.65\text{ mol/l}$  の  $\text{Ni}$  めっき水溶液に  $\text{Ni}-\text{Cr}$  合金を浸漬し、電流密度  $5.5\text{ mA/cm}^2$  で 3.5 時間電気めっきすることにより、膜厚  $18\sim 20\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{Ni}$  層を  $\text{Ni}-\text{Cr}$  合金の表面に形成した。次いで、 $\text{Al}:\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 15:2::83$  (質量比) の混合粉末に  $\text{Ni}-\text{Cr}$  合金を埋没させ、不活性ガス (アルゴン) 雰囲気中で  $800^\circ\text{C}$  に 2 時間加熱する  $\text{Al}$  拡散処理を施した。

### 【0035】

$\text{Al}$  拡散処理された基材表層部に含まれる元素の厚み方向の濃度分布を測定した。図 2 の測定結果に見られるように、 $\text{Cr}$  は基材表面から表層部表面に向けて順次低濃度化し、 $\text{Ni}$  は  $\text{Al}$  拡散層の途中まで基材側から順次高濃度化した後で表層部表面に向けて一定濃度になっていた。 $\text{Al}$  は、 $\text{Al}$  拡散層の表面側よりも内部側で濃度が高くなっていた。

### 【0036】

$\text{Al}$  拡散処理された  $\text{Ni}-\text{Cr}$  合金を大気中で  $1100^\circ\text{C}$  に 16 時間加熱する

ことにより、基材側から各元素の濃度分布が図3のように変わっていた。図3を図2と対比することから明らかなように、高温加熱処理後にA1の厚み方向の濃度分布に不連続部分が生じており、Cr濃度の高い領域ではA1がほとんど含まれていなかった。

#### 【0037】

不連続なA1の厚み方向の濃度分布は、A1拡散処理されたNi-Cr合金の表層部断面を顕微鏡観察することによって理解される。すなわち、300倍の視野で観察した組織写真(図4)では、基材2と外層1との間に内層3が形成されており、基材2/内層3/外層1の境界も明瞭であった。内層3は、平均厚みが $20\mu\text{m}$ で、EPMAによる分析結果から $\alpha\text{Cr}$ 相からなることが判った。外層1は、平均厚みが $80\mu\text{m}$ 、A1濃度が約37原子%で、 $\beta$ 相(Ni-A1-Cr)からなっていた。

#### 【0038】

$\alpha\text{Cr}$ 相の内層3が形成されたNi-Cr合金は、更に高温長時間加熱しても各元素の厚み方向の濃度分布に実質的な変化が生じない。例えば、同じ条件下で169時間加熱した後の厚み方向の濃度分布をみると、A1の厚み方向の濃度分布(図5)に依然として不連続部があり、不連続部に $\alpha\text{Cr}$ 相の内層3が観察された(図6)。外層1のA1濃度は約30原子%であり、保護作用のある $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜形成用のA1ソースとして十分な濃度が確保されていた。

#### 【0039】

##### 【発明の効果】

以上に説明したように、本発明のNi合金耐熱材料は、 $\alpha\text{Cr}$ 相の内層並びに $\beta$ 相(Ni-A1-Cr)および $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Cr})$ )の外層の複層構造をもつ表面層をNi合金の表面に形成している。基材から外層への基材成分の拡散や外層から基材へのA1拡散を防止する拡散障壁層として内層が機能するため、基材成分の拡散で外層が希釈されることなく、保護作用のある $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜の形成に必要なA1濃度が外層に確保される。そのため、使用条件下で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜がダメージを受けた場合にあっても、外層から補給されるA1によって皮膜欠陥部が自己修復される。

## 【 0 0 4 0 】

したがって、高温腐食や異常酸化が抑制され、Ni合金の有する本来の優れた高温特性が長期間にわたって維持され、ガスタービン、ジェットエンジン、排ガス部材等の高温用途に適した材料が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

Ni-Cr-Al 三元状態図である。

## 【図 2】

実施例 1 において、Al 拡散処理した直後における Ni 合金耐熱材料の表層部における各元素の厚み方向の濃度分布を示したグラフである。

## 【図 3】

実施例 1 において、大気中で 1100℃、16 時間加熱後の Ni 合金耐熱材料の表層部における各元素の厚み方向の濃度分布を示したグラフである。

## 【図 4】

実施例 1 において、 $\alpha$ Cr 相の内層が形成された表層部断面の図面代用顕微鏡組織写真である。

## 【図 5】

実施例 1 において、大気中で 1100℃、169 時間加熱後の Ni 合金耐熱材料の表層部における各元素の厚み方向の濃度分布を示したグラフである。

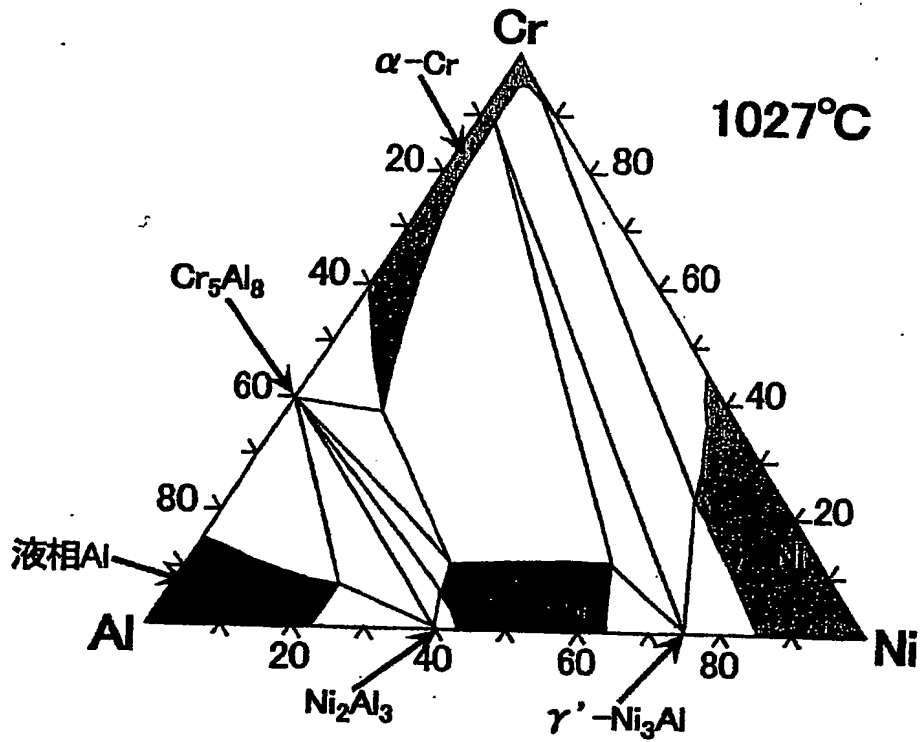
## 【図 6】

実施例 1 において、大気中で 1100℃、169 時間加熱後の Ni 合金耐熱材料の表層部断面に  $\alpha$ Cr 相の内層が観察される図面代用顕微鏡組織写真である。

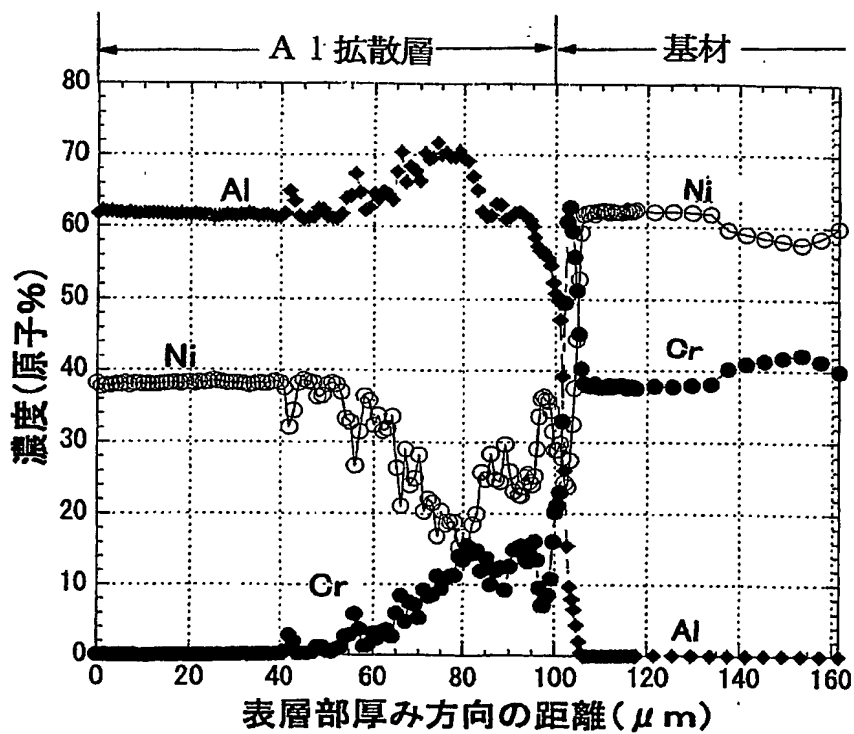
【書類名】

図面

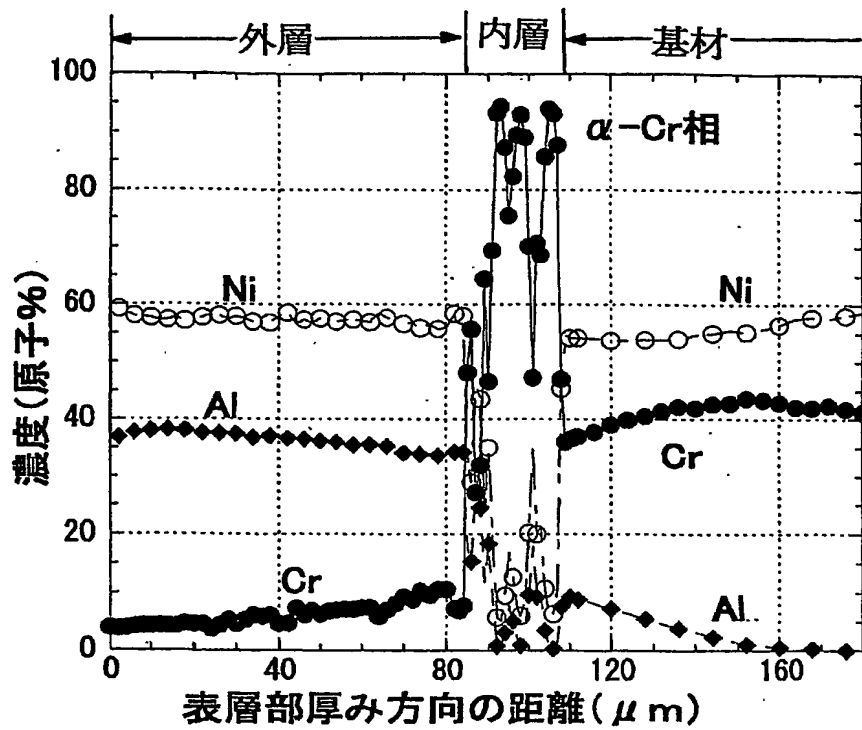
【図 1】



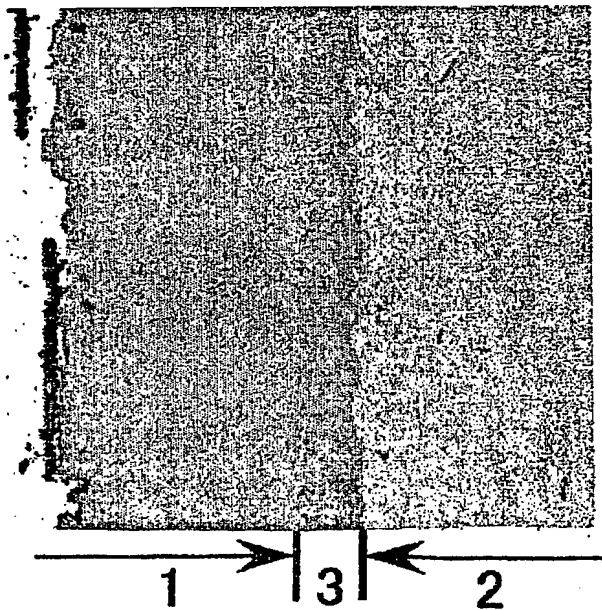
【図 2】



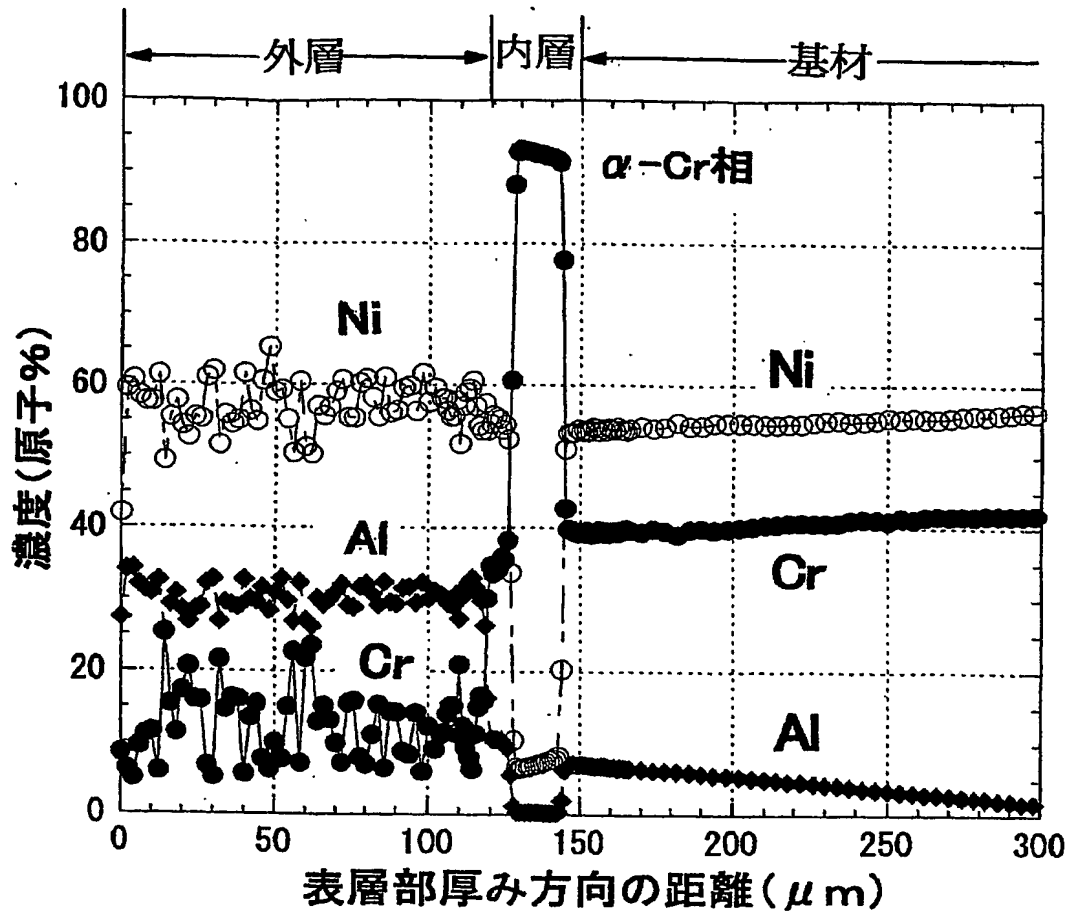
【図3】



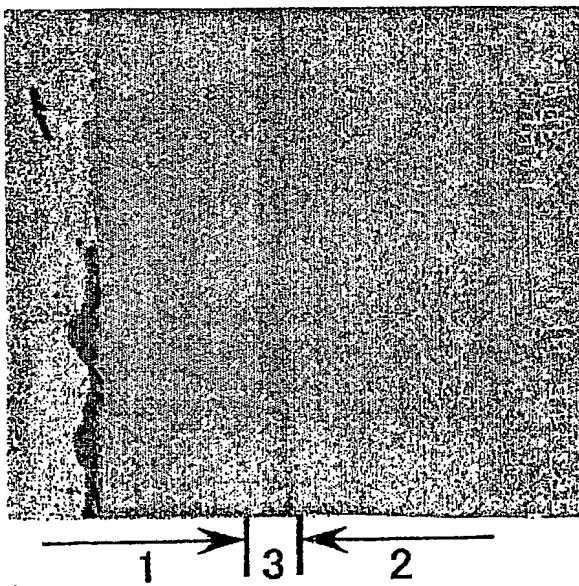
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温腐食や異常酸化が抑制され、Ni合金の有する本来の優れた高温特性が長期間にわたって維持され、ガスタービン、ジェットエンジン、排ガス部材等の高温用途に適した材料の提供。

【構成】 Al拡散処理したNi合金基材であって、 $\alpha$ Cr相からなる内層並びに $\beta$ 相(Ni-Al-Cr)および $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Cr})$ )からなる外層の複層構造をもつ表面層が基材表面に形成されており、外層のAl濃度が20原子%以上であることを特徴とする耐高温酸化性に優れたNi合金耐熱材料。 $\alpha$ Cr相は拡散障壁層として機能する。Al濃度の高い外層を形成することにより、使用条件下でダメージを受けた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜の欠陥部を自己修復するのに必要な高Al濃度を外層で確保し、長期間に亘ってNi合金の有する本来の優れた高温特性を持続させることができる。

【選択図】 図3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**